

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

JP-A : JP7122364

Publication date: 1995-05-12

Inventor(s): OSHIO SHOZO; others: 01

Applicant(s):: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

Requested Patent: JP7122364

Application Number: JP19930263815 1993/10/21

IPC Classification: H05B33/10 ; G09F9/30 ; H05B33/14

Equivalents: JP2840185B2

Title: PHOSPHOR THIN FILM AND MANUFACTURE THEREOF AND THIN FILM EL PANEL

---

Abstract

---

PURPOSE: To provide a wide range multicolor EL from red to blue that does not need a filter.

CONSTITUTION: A transparent electrode 2 and a lower insulating film 3 are formed on a glass sheet 1 in this order to form a substrate 4 for EL element. A phosphor thin film 5 is formed by 600-800nm on the substrate 4. After an upper insulating film 6 is formed on the phosphor thin film 5, a back plate 7 is formed thereon to form a thin film EL element. The phosphor thin film 5 is a phosphor thin film primarily consisting of a compound expressed by a constitutional formula of  $AB_2C_4Re$ , where A is at least one element chosen among a group of Mg, Ca, Sr, Ba, Eu and Yb, B is at least one element chosen among a group of Al, Ga and In, C is at least one element chosen between S or Se, and Re is a rare earth additive.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7-122364

(43) 公開日 平成7年(1995)5月12日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 5 B 33/10

G 0 9 F 9/30

H 0 5 B 33/14

3 6 5 A 7610-5 G

審査請求 未請求 請求項の数 1 2

O L

(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-263815

(22) 出願日 平成5年(1993)10月21日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 大塩 祥三

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 松岡 富造

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

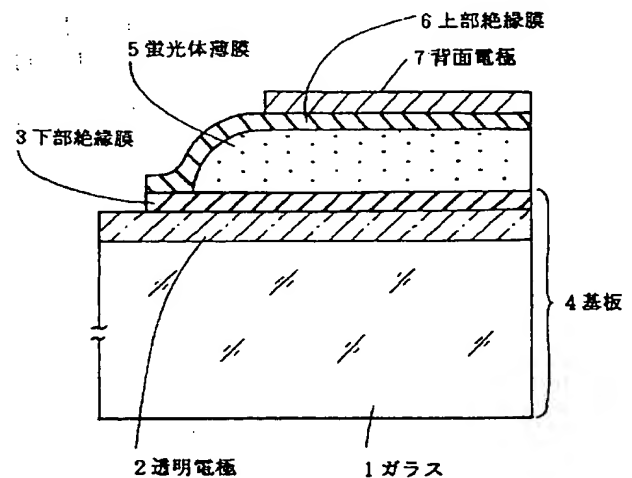
(74) 代理人 弁理士 宮井 暎夫

(54) 【発明の名称】 蛍光体薄膜とその製造方法および薄膜 E L パネル

(57) 【要約】

【目的】 フィルタを必要としない、赤から青までの広範囲にわたる多色 E L を実現する。

【構成】 ガラス 1 上に透明電極 2 と下部絶縁膜 3 を順次堆積させて E L 素子用の基板 4 とした。基板 4 上に、蛍光体薄膜 5 を 600 ~ 800 nm 形成した。蛍光体薄膜 5 上に、上部絶縁膜 6 を堆積させた後、背面電極 7 を堆積して薄膜 E L 素子とした。蛍光体薄膜 5 は、 $AB_2C_4 : Re$  の構造式で表わされる化合物を主体とする蛍光体薄膜であって、A が Mg, Ca, Sr, Ba, Eu および Yb から選ばれた少なくとも一つの元素であり、B が Al, Ga および In から選ばれた少なくとも一つの元素であり、C が S および Se から選ばれた少なくとも一つの元素であり、Re が希土類の添加物である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $AB_2C_4:Re$  の構造式で表わされる化合物を主体とする蛍光体薄膜であって、前記 A が Mg, Ca, Sr, Ba, Eu および Yb から選ばれた少なくとも一つの元素であり、前記 B が Al, Ga および In から選ばれた少なくとも一つの元素であり、前記 C が S および Se から選ばれた少なくとも一つの元素であり、前記 Re が希土類の添加物であることを特徴とする蛍光体薄膜。

【請求項 2】  $AB_2C_4:Re$  の構造式で表わされる化合物を主体とする蛍光体薄膜であって、前記 A が Mg, Ca, Sr, Ba, Eu および Yb から選ばれた少なくとも一つの元素であり、前記 B が Al および In から選ばれた少なくとも一つの元素であり、前記 C が S および Se から選ばれた少なくとも一つの元素であり、前記 Re が希土類の添加物であることを特徴とする蛍光体薄膜。

【請求項 3】 請求項 2 記載の蛍光体薄膜において、Re が Eu および Ce から選ばれた少なくとも一つの元素である蛍光体薄膜。

【請求項 4】  $AB_2C_4:Re$  の構造式で表わされる化合物を主体とする蛍光体薄膜であって、前記 A が Sr であり、前記 B が In であり、前記 C が S であり、前記 Re が Eu であることを特徴とする蛍光体薄膜。

【請求項 5】 請求項 1 記載の蛍光体薄膜を製造する蛍光体薄膜の製造方法であって、C を構成する元素を有する水素化物のガスをスパッタガス中に含む反応性スパッタ法により蛍光体薄膜を形成することを特徴とする蛍光体薄膜の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 記載の蛍光体薄膜を製造する蛍光体薄膜の製造方法であって、A, B, C および Re を構成する各元素を一種以上有する複数の蒸気ガスを、独立に制御して基板表面に供給して蛍光体薄膜を形成することを特徴とする蛍光体薄膜の製造方法。

【請求項 7】 請求項 6 記載の蛍光体薄膜の製造方法において、個別にガス化された A と B とを構成する各々の金属蒸気と、ガス化された Re のハロゲン化物の蒸気と、C を構成する元素を有する水素化物のガスとを、基板表面に供給して蛍光体薄膜を形成する蛍光体薄膜の製造方法。

【請求項 8】 請求項 6 記載の蛍光体薄膜の製造方法において、A, B, C および Re を構成する各元素を個別にガス化し、基板表面に供給して蛍光体薄膜を形成する蛍光体薄膜の製造方法。

【請求項 9】 請求項 6 記載の蛍光体薄膜の製造方法において、個別にガス化された A と B と Re の各ハロゲン化物の蒸気と、C を構成する元素を有する水素化物のガスとを、基板表面に供給して蛍光体薄膜を形成する蛍光体薄膜の製造方法。

【請求項 10】 請求項 6 記載の蛍光体薄膜の製造方法

において、複数の蒸気ガスを、基板表面に交互に供給して蛍光体薄膜を形成する蛍光体薄膜の製造方法。

【請求項 11】 請求項 1 記載の蛍光体薄膜を複数種類有する薄膜 EL パネル。

【請求項 12】 請求項 11 記載の薄膜 EL パネルにおいて、複数種類の蛍光体薄膜が、 $SrIn_2S_4:Eu$  赤色蛍光体薄膜と、 $SrGa_2S_4:Eu$  緑色蛍光体薄膜と、 $SrGa_2S_4:Ce$  青色蛍光体薄膜である薄膜 EL パネル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、薄型で表示の視認性が優れ、OA 機器等の端末ディスプレイとして最適であり、多色表示薄膜 EL パネルへ応用できる薄膜 EL 素子の蛍光体薄膜とその製造方法およびそれをを用いた薄膜 EL パネルに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、薄膜 EL 素子の蛍光体薄膜の母体材料として、硫化亜鉛、硫化カルシウム、硫化ストロンチウム、セレン化亜鉛、セレン化ストロンチウム等の II-VI 族化合物半導体が、また母体材料に添加する発光中心となる元素として、マンガンやテルビウム、サマリウム、トリウム、ユーロピウム、セリウム等の希土類元素が知られている。多色表示薄膜 EL パネル、なかでも、フルカラー表示が可能な EL パネルを作製するためには、蛍光体薄膜から、高輝度かつ高色純度の赤、緑、青の 3 種類の発光を得る必要がある。 $ZnS:Mn$  蛍光体薄膜からの黄橙色光の赤色成分を  $CdSSe$  や有機化合物の赤色フィルタを用いて分離することにより得られる赤色発光、ならびに、 $ZnS:Mn$  蛍光体薄膜からの黄橙色光の緑色成分を有機化合物の緑色フィルタを用いて分離することにより得られる緑色発光や  $ZnS:Tb$  蛍光体薄膜からの緑色発光が、現在、多色表示薄膜 EL パネルに用いられている。青色発光としては、 $SrS:Ce$  蛍光体薄膜から得られる高輝度の青緑色発光が知られている。青色フィルタと組み合わせることにより、色純度の良い青色発光を得ることができる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、蛍光体の母体材料や発光中心材料が有する化学的あるいは物理的な性質が、個々の材料により異なっているために、蛍光体薄膜の種類によって、高い輝度を得るための製膜方法が異なるために、多色薄膜 EL パネルの製造工程が、複雑になり、パネルの製造コストが高くなる問題があった。例えば、前記  $ZnS:Mn$  蛍光体薄膜は、抵抗線加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、原子層エピタキシャル (ALE) 法を用いて製膜することにより、高い輝度を得られている。また、 $ZnS:Tb$  蛍光体薄膜は高周波スパッタ法、そして、 $SrS:Ce$  蛍光体薄膜は電子ビ

ーム蒸着法を用いて製膜することにより高い輝度が得られている。上記問題を解決するために、同一の製膜手法や製膜装置を用いて高い輝度を得ることが可能となる、化学的あるいは物理的な性質が類似した、蛍光体母体材料や発光中心材料が求められていた。

【0004】また、従来の前記蛍光体薄膜 ( $ZnS:Mn$ 、 $ZnS:Tb$ 、 $SrS:Ce$ ) を用いて、多色薄膜 EL パネルを作製した場合、赤、緑、青の発光を得るために、 $CdS:Se$  や有機化合物のフィルタを必要とする場合が多く、多色薄膜 EL パネルの製造工程がより複雑になる問題や、フィルタを透過することにより透過前の輝度の 10~60% にまで輝度が低下して、パネルの画像が暗くなる問題があった。上記問題を解決するために、フィルタを用いなくとも色純度の良好な赤、緑、青の発光を得ることができる蛍光体薄膜が求められていた。

【0005】この発明は、フィルタを必要としない、赤から青までの広範囲にわたる多色 EL を得ることを目的とする。また、この発明は、多色表示薄膜 EL パネルの製造工程を簡略化し、多色表示薄膜 EL パネルの製造コストを低減することを目的とする。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】この発明の蛍光体薄膜は、 $AB_2C_4:Re$  の構造式で表わされる化合物を主体とする蛍光体薄膜であって、A が  $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Ba$ 、 $Eu$  および  $Yb$  から選ばれた少なくとも一つの元素であり、B が  $Al$ 、 $Ga$  および  $In$  から選ばれた少なくとも一つの元素であり、C が  $S$  および  $Se$  から選ばれた少なくとも一つの元素であり、 $Re$  が希土類の添加物であることを特徴とする。

【0007】この発明の蛍光体薄膜は、C を構成する元素を有する水素化物のガスをスパッタガス中に含む反応性スパッタ法、あるいは、A、B、C、 $Re$  を構成する各元素を一種類以上有する複数の蒸気ガスを独立に制御して基板表面に供給して薄膜を形成する製膜手法により製膜される。さらに、この発明の蛍光体薄膜を数種類用いて多色表示薄膜 EL パネルを製造する。

【0008】A、B、C、 $Re$  を構成する各元素を一種類以上有する複数の蒸気ガスを独立に制御して基板表面に供給して薄膜を形成する製膜手法には、反応性蒸着法と、分子線エビタキシー (MBE) 法と、ハロゲン輸送化学的気相成長 (CVD) 法と、ALE 法 (別称：間欠 CVD 法) が含まれる。反応性蒸着法は、個別にガス化された A と B とを構成する各々の金属蒸気と、ガス化された  $Re$  のハロゲン化物の蒸気と、C を構成する元素を有する水素化物のガスとを、基板表面に供給して蛍光体薄膜を形成する。

【0009】分子線エビタキシー (MBE) 法は、個別にガス化された A と B と C と  $Re$  とを構成する各々の金属蒸気を、基板表面に供給して蛍光体薄膜を形成する。

ハロゲン輸送化学的気相成長 (CVD) 法は、個別にガス化された A と B と  $Re$  の各ハロゲン化物の蒸気と、C を構成する元素を有する水素化物のガスとを、基板表面に供給して蛍光体薄膜を形成する。

【0010】ALE 法 (別称：間欠 CVD 法) は、複数の蒸気ガスを基板表面に交互に供給して蛍光体薄膜を形成する。

#### 【0011】

【作用】この発明によれば、フィルタを必要としない、赤から青までの、広範囲にわたる多色 EL を得ることができる。とりわけ、 $SrIn_2S_4:Eu$  蛍光体薄膜は色純度の良好な高輝度赤色発光を、 $SrGa_2S_4:Eu$  蛍光体薄膜は色純度の良好な高輝度緑色発光を実現することができる。添加物である希土類は、化合物の中で希土類イオンとして存在し、発光中心として働く。この場合、希土類イオンが有する 4f 電子が持つエネルギーに起因した発光色が得られる。添加量 x の値は 0.001~0.1、すなわち、発光中心となる希土類元素の含有量は 0.1~10 原子% が望ましい。

【0012】さらに、C を構成する元素を有する水素化物のガスをスパッタガス中に含む反応性スパッタ法、あるいは A、B、C、 $Re$  を構成する各金属元素を一種類以上有する複数の蒸気ガスを独立に制御して基板表面に供給する製膜手法により蛍光体薄膜を形成することによって、多種類の蛍光体薄膜を同一の製膜装置で製膜することができ、多色表示薄膜 EL パネルを複数種類の蛍光体薄膜を有するパネルとすることによって、多色表示薄膜 EL パネルの製造工程が簡略化でき、多色表示薄膜 EL パネルの製造コストを低減できる。

#### 【0013】

【実施例】(第 1 の実施例) 以下に、この発明の第 1 の実施例について図面を参照しながら説明する。図 1 はこの発明を適用できる薄膜 EL 素子の断面図である。ガラス 1 上に、錫を添加した酸化インジウム (ITO) の透明電極 2 と、酸化珪素 ( $SiO_2$ ) の下部絶縁膜 3 を高周波スパッタ法を用いて順次堆積させて EL 素子用の基板 4 とした。基板 4 上に、蛍光体薄膜 5 を 600~800 nm 形成した。蛍光体薄膜 5 上に、タンタル酸バリウム ( $BaTa_2O_6$ ; x は約 6) の上部絶縁膜 6 を高周波スパッタ法を用いて堆積させた後、アルミニウム

(Al) の背面電極 7 を電子線加熱蒸着法で堆積して、薄膜 EL 素子とした。ITO の透明電極 2 と Al の背面電極 7 との間に、周波数 1 kHz の交流電圧を印加して、薄膜 EL 素子を駆動した。

【0014】以下、第 1 の実施例の蛍光体薄膜の製造方法を説明する。この第 1 の実施例の蛍光体薄膜は、発光中心となる希土類元素が  $Eu$  である  $SrGa_2S_4:Eu$  蛍光体薄膜である。図 2 はこの第 1 の実施例の蛍光体薄膜の製造装置である高周波スパッタ装置の概念図である。

5

【0015】スパッタターゲット8として、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  蛍光体粉末を用いた。発光中心となる希土類の添加物であるEuの添加量は、5原子%、すなわち、 $x=0.05$ とした。 $\text{Ar}+5\%\text{H}_2\text{S}$ 混合ガスをスパッタガス9とした。10はガス導入バルブ、11は高周波電源、12は絶縁体、13は真空槽、14は主バルブ、15は油拡散ポンプ、16は油回転ポンプ、である。基板温度 $300\sim600^\circ\text{C}$ 、ガス圧 $5\text{Pa}$ 、高周波電力密度 $3.8\text{W}/\text{cm}^2$ のスパッタ条件のもとで、スパッタ速度、約 $10\text{nm}/\text{min}$ が得られた。上記スパッタ条件のもとで、基板4上に、 $\text{Sr}-\text{Eu}-\text{Ga}-\text{S}$ からなる薄膜を製造した後、真空中で $650^\circ\text{C}$ 1時間の熱処理を行うことにより、優れたEL特性を示す $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  蛍光体薄膜を製造することができた。

【0016】図3は蛍光体薄膜のX線回折パターンを示す図である。比較のために、従来例として、スパッタガスをArとして製膜した薄膜のX線回折パターンも同図に示した。スパッタガスがArガスである従来からのスパッタ法に代えて、この第1の実施例では、Sを有する水素化物のガスである $\text{H}_2\text{S}$ を5%スパッタガス中に含む $\text{Ar}+\text{H}_2\text{S}$ 混合ガスをスパッタガスとする反応性スパッタ法とすることによって、X線回折パターンに数本のピークを認めることができた。このことは、この第1の実施例の蛍光体薄膜の製造方法によって、結晶化した薄膜が得られることを示しており、さらに詳しくは、 $\text{Ar}+\text{H}_2\text{S}$ 混合ガスをスパッタガスとする反応性スパッタ法とすることによって、高性能の蛍光体薄膜母体が製造できたことを示している。

【0017】図4は蛍光体薄膜のEL特性を示す図である。電圧に対する輝度の変化を示している。比較のために、従来例として、スパッタガスをArとして製膜した薄膜のEL特性も同図に示した。図4に示した第2の実施例のEL特性は、後で説明する。スパッタガスがArガスである従来からのスパッタ法に代えて、この第1の実施例では、Sを有する水素化物のガスである $\text{H}_2\text{S}$ を5%スパッタガス中に含む $\text{Ar}+\text{H}_2\text{S}$ 混合ガスをスパッタガスとする反応性スパッタ法とすることによって、高いEL輝度を得ることができた。このことは、この第1の実施例の蛍光体薄膜の製造方法によって、高性能の蛍光体薄膜が製造できたことを示している。スパッタガス中の $\text{H}_2\text{S}$ は、蛍光体薄膜が成長する最中に、蛍光体薄膜からのS成分の再蒸発を防止する役割を担うと考えられる。

【0018】図5は蛍光体薄膜のELスペクトルを示す図である。第2の実施例のELスペクトルは後で説明する。発光のピーク波長は約 $526\text{nm}$ であり、スペクトルの半値幅は約 $47\text{nm}$ であった。このことは、この第1の実施例の蛍光体薄膜の製造方法によって製造した蛍光体薄膜が、緑色発光を示す $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  蛍光体薄膜であることを示している。

6

【0019】以上説明したように、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ の構造式で表わされる蛍光体薄膜を、Sを有する水素化物である $\text{H}_2\text{S}$ ガスをスパッタガス中に含む反応性スパッタ法により形成することにより、高性能の $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  蛍光体薄膜を製造することができ、高い輝度の薄膜ELを得ることができた。この第1の実施例では、蛍光体薄膜材料を、緑色発光 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  蛍光体とした場合について説明したが、Srに代えてMg、Ca、Ba、Eu、Ybとしたり、Eu希土類元素に代えてCeやPr等の希土類元素としたり、Gaに代えてAlやInとしたりした、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 以外の蛍光体薄膜でも、薄膜ELを観察することができた。希土類の添加物の中では、EuとCeが高い輝度を示し、とりわけ、赤色発光 $\text{SrIn}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 、緑色発光 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  蛍光体薄膜の場合に高輝度ELを得ることができた。また、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}$ や $\text{BaAl}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  蛍光体薄膜の場合には、色純度に優れた青色EL発光素子を得ることができた。

【0020】以上説明したように、 $\text{AB}_2\text{C}_4:\text{Re}$ の構造式で表わされる化合物を主体とする蛍光体薄膜から、可視域全域にわたる薄膜ELを実現することができた。なお、 $\text{AB}_2\text{C}_4:\text{Re}$ の構造式で表わされる化合物を主体とする蛍光体薄膜において、A、B、C、Reは、単一の元素に限定されるものではない。例えば、 $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2(\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y)_2(\text{S}_{1-z}\text{Se}_z)_4:\text{Eu}$ 、Ceのように、A、B、C、を構成する元素を複数にしてもよいし、希土類元素を複数種類添加してもよいことはいふまでもない。

【0021】また、この実施例では、 $\text{Ar}+\text{H}_2\text{S}$ 混合ガスをスパッタガスとした反応性スパッタ法により、緑色発光 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  蛍光体薄膜を製膜した場合について説明したが、例えば、 $\text{SrGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}$  蛍光体薄膜の場合では、 $\text{Ar}+\text{H}_2\text{Se}$ 混合ガスをスパッタガスとし、スパッタターゲットを $\text{SrGa}_2\text{Se}_4:\text{Eu}$  蛍光体粉末とした反応性スパッタ法により、高輝度ELを示す蛍光体薄膜を製膜できたし、 $\text{SrGa}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4:\text{Eu}$  蛍光体薄膜の場合では、 $\text{Ar}+\text{H}_2\text{Se}$ 混合ガスをスパッタガスとし、スパッタターゲットを $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  蛍光体粉末とした反応性スパッタ法により製膜できた。

【0022】さらに、この第1の実施例では、緑色発光 $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}$  蛍光体粉末をスパッタターゲットとした場合を説明したが、粉末ターゲットに代えてセラミクスターゲットを用いても、粉末ターゲットの場合と同様の優れたEL特性を示す蛍光体薄膜を得ることができた。セラミクスターゲットの方が、より再現性よく蛍光体薄膜を製膜できた。

【0023】この第1の実施例は、 $\text{AB}_2\text{C}_4:\text{Re}$ の構造式で表わされる化合物を主体とする蛍光体薄膜において、Cを構成する元素を有する水素化物のガスをスパ

ツタガス中に含む反応性スパッタ法により蛍光体薄膜を形成することを特徴とするものでもある。したがって、スパッタガス中に、Cを構成する元素を有する水素化物のガスが含まれておればよく、スパッタターゲットの形態や形状、また、ガスの混合量やガスの種類について制限されるものではない。例えば、 $Ar+H_2S$ 混合ガスに代えて、 $Ar+He+H_2S+H_2Se$ 混合ガスのような複種類のガスの混合ガスを用いても良いし、Cを構成する元素を有する水素化物のガスの混合量が5%でなくともよい。

【0024】(第2の実施例) つぎに、 $AB_2C_4:Re$ の構造式で表わされる化合物を主体とする蛍光体薄膜において、A、B、C、Reを構成する各元素を一種類以上有する複数の蒸気ガスを、独立に制御して基板表面に供給する蛍光体薄膜の製造方法について説明する。すなわち、第2の実施例である発光中心となる希土類の添加物がEuの赤色発光 $SrIn_2S_4:Eu$ 蛍光体薄膜の製造方法を説明する。

【0025】図6はこの第2の実施例の蛍光体薄膜の製造装置の概念図である。A、B、C、Reを構成する各金属元素を有する複数の蒸気ガスを、各々、Sr金属蒸気ガス、Euのハロゲン化物である $EuCl_3$ 化合物蒸気ガス、In金属蒸気ガス、 $H_2S$ ガスとした反応性蒸着法により第2の実施例の蛍光体薄膜の製造を行う。

【0026】図6において、まず、高真空槽13に設置した基板4を600℃に加熱し、 $1 \times 10^{-6}$  Pa以下まで高真空装置を排気した。基板4の表面に所定量の $H_2S$ を供給するために、 $1 \times 10^{-2}$  Paの圧力になるようガス導入バルブ10を操作して、 $H_2S$ ガスボンベ17から $H_2S$ ガスを高真空装置内に導入した。つぎに、真空中に設置された、Sr金属18、In金属19、 $EuCl_3$ 化合物粉末20を、個別に加熱してガス化し、基板4の表面に供給した。Sr金属を500~600℃、In金属を400~900℃、 $EuCl_3$ 化合物粉末を500~800℃に保つことにより、 $Sr-Eu-In-S$ からなる薄膜を製造した。薄膜形成後、真空中で650℃1時間の熱処理を行うことにより、優れたEL特性を示す、赤色発光 $SrIn_2S_4:Eu$ 蛍光体薄膜を製造することができた。

【0027】第2の実施例の $SrIn_2S_4:Eu$ 蛍光体薄膜のEL特性を図4に示す。反応性スパッタ法で製膜した第1の実施例の緑色発光 $SrGa_2S_4:Eu$ 蛍光体薄膜の場合と比較するために図4中に示したが、この反応性蒸着法によっても高いEL輝度を実現できることがわかる。図5に第2の実施例の蛍光体薄膜のELスペクトルを示す。反応性スパッタ法で製膜した第1の実施例の緑色発光 $SrGa_2S_4:Eu$ 蛍光体薄膜の場合と比較するために、図5中に示した。発光のピーク波長は約630nmであり、スペクトルの半値幅は約65nmであった。このことは、この蛍光体薄膜の製造方法に

よって製造した第2の実施例の蛍光体薄膜が、赤色発光を示す $SrIn_2S_4:Eu$ 蛍光体薄膜であることを示している。

【0028】以上説明したように、 $SrIn_2S_4:Eu$ の構造式で表わされる蛍光体薄膜を、Sr金属蒸気ガス、 $EuCl_3$ 化合物蒸気ガス、In金属蒸気ガス、 $H_2S$ ガスを独立に制御して基板表面に供給して蛍光体薄膜を形成する反応性蒸着法により形成することにより、高性能の $SrIn_2S_4:Eu$ 蛍光体薄膜を製造することができ、高い輝度の薄膜ELを得ることができた。

【0029】この第2の実施例では、A、B、C、Reを構成する各元素を一種類以上有する複数の蒸気ガスを、各々、Sr金属蒸気ガス、 $EuCl_3$ 化合物蒸気ガス、In金属蒸気ガス、 $H_2S$ ガスとして基板表面に供給する場合について説明したが、 $H_2S$ ガスの代わりに、固体硫黄を加熱してガス化させた硫黄を供給しても、硫化水素ガスを用いたときと変わらない優れた品質の蛍光体薄膜を形成することができたし、 $EuCl_3$ 化合物粉末の代わりに、金属Euを加熱してガス化させても、蛍光体薄膜を形成することができた。また、Sr金属の代わりに、 $SrCl_2$ 化合物粉末を加熱してガス化させても、蛍光体薄膜を形成することができたし、In金属の代わりに、 $InCl_3$ 化合物粉末を加熱してガス化させても、蛍光体薄膜を形成することができた。

【0030】このことは、個別にガス化された、AとBとCとReとを構成する各々の金属蒸気を、基板表面に供給する、MBE法や、個別にガス化された、AとBとReのハロゲン化物の蒸気と、Cを構成する元素を有する水素化物のガスとを、基板表面に供給する、ハロゲン輸送CVD法、さらには、複数の蒸気ガスを、基板表面に交互に供給するALE法(別称:間欠CVD法)でも、蛍光体薄膜が製造できることを示している。

【0031】また、この第2の実施例では、A、B、C、Reを構成する各元素を一種類以上有する複数の蒸気ガスを、各々、Sr金属蒸気ガス、 $EuCl_3$ 化合物蒸気ガス、In金属蒸気ガス、 $H_2S$ ガスとして、赤色発光 $SrIn_2S_4:Eu$ 蛍光体薄膜を製膜した場合について説明したが、In金属蒸気ガスに代えて、Ga金属蒸気ガスを基板表面に供給することにより、緑色発光 $SrGa_2S_4:Eu$ 蛍光体薄膜が製膜できた。また、Sr金属蒸気ガス、 $CeCl_3$ 化合物蒸気ガス、Ga金属蒸気ガス、 $H_2S$ ガスを制御して基板表面に供給することにより、青色発光 $SrGa_2S_4:Ce$ 蛍光体薄膜も製膜できた。

【0032】このことは、この発明の蛍光体薄膜の製造方法によれば、多種類にわたるこの発明の蛍光体薄膜が製膜できることを示し、赤、緑、青のこの発明の蛍光体薄膜が、一つの装置で製膜できることも示し、低コストの多色表示薄膜ELパネルが製造できることを示している。この発明は、A、B、C、Reを構成する各元素を

一種類以上有する複数の蒸気ガスを、独立に制御して基板表面に供給することを特徴とする蛍光体薄膜の製造方法に関するものである。したがって、A、B、C、Reを構成する各元素を一種類以上有する複数の蒸気ガスを、独立に制御して基板表面に供給して蛍光体薄膜が製造されておればよく、各蒸気ガスの種類やガスの供給方法について制限されるものではない。蒸気ガスを供給する際の雰囲気圧力も制限されるものではない。

【0033】（第3の実施例）つぎに、 $AB_2C_4:Re$ の構造式で表わされる化合物を主体とする蛍光体薄膜を、複数種類有する薄膜ELパネルについて説明する。第3の実施例として、赤色 $SrIn_2S_4:Eu$ 、緑色 $SrGa_2S_4:Eu$ 、青色 $SrGa_2S_4:Ce$ 蛍光体薄膜を有する多色表示薄膜ELパネルを図7に示す。図7において、ストライプ状に加工した赤色蛍光体薄膜21、緑色蛍光体薄膜22、青色蛍光体薄膜23を基板4上に並列に配置している。

【0034】透明電極2と下部絶縁層3とが透明であるために、蛍光体薄膜からの赤、緑、青の発光を、ガラス1を通して直接観察することができた。フィルタを用いていないため、また、蛍光体薄膜が同一の製造装置で製造できたために、製造設備と製造工程とを簡略化して、パネルを製造できた。この第3の実施例では、赤、緑、青の3種類の蛍光体薄膜をストライプ状に加工して、並列に配置した多色表示薄膜ELパネルを説明したが、複数の蛍光体薄膜を積み重ね、各蛍光体薄膜の上下に、絶縁膜と電極薄膜とを設けて、上記複数の蛍光体薄膜への個別の電圧印加が可能な構造にしても、多色表示薄膜ELパネルが製造できる。また、赤、緑、青の3種類の蛍光体薄膜を順に積み重ねると、白色表示薄膜ELパネルを製造することもできる。

【0035】この発明は、この発明の前記蛍光体薄膜を、複数種類有する薄膜ELパネルに関するものである。したがって、薄膜ELパネルに、この発明の蛍光体薄膜が複数種類含まれておればよく、蛍光体薄膜の種類や数が制限されるものではない。例えば、従来の黄橙色 $ZnS:Mn$ 蛍光体薄膜と、この発明の緑色 $SrGa_2S_4:Eu$ と、緑色 $SrGa_2S_4:Eu$ との3種類の蛍光体薄膜を組み合わせても良いし、緑色 $SrGa_2S_4:Eu$ と、赤色 $SrIn_2S_4:Eu$ との2種類の蛍光体薄膜だけを組み合わせても良い。組み合わせる、この発明の蛍光体薄膜の数は4種類以上であってもよい。蛍光体薄膜の発光色や組合せ方も、制限されるものではない。

# 【0036】

【発明の効果】この発明によれば、フィルタを用いなくとも、赤から青までの、広範囲にわたる多色ELを得ることが可能であり、表示品質の優れた多色薄膜EL素子を製造できるとともに、多種類の高輝度蛍光体薄膜を、同一の製膜装置で製膜することができ、多色表示薄膜ELパネルの低コスト化も可能であり、実用的価値は大きい。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の第1の実施例の蛍光体薄膜を用いた薄膜EL素子の構造図である。

【図2】この発明の第1の実施例の蛍光体薄膜の製造装置の概念図である。

【図3】蛍光体薄膜のX線回折パターンである。

【図4】蛍光体薄膜のEL特性である。

【図5】蛍光体薄膜のELスペクトルである。

【図6】この発明の第2の実施例の蛍光体薄膜の製造装置を示す概念図である。

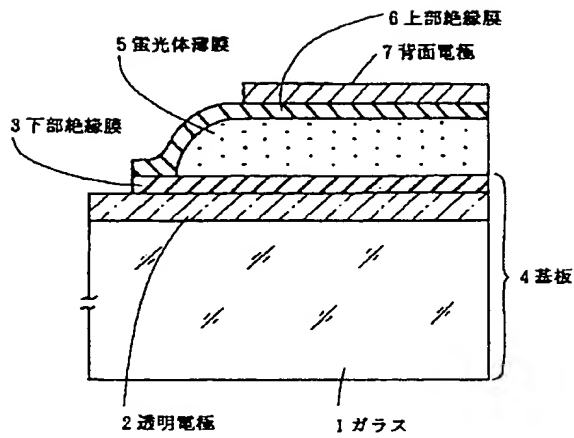
【図7】この発明の第3の実施例の薄膜ELパネルの断面図である。

## 【符号の説明】

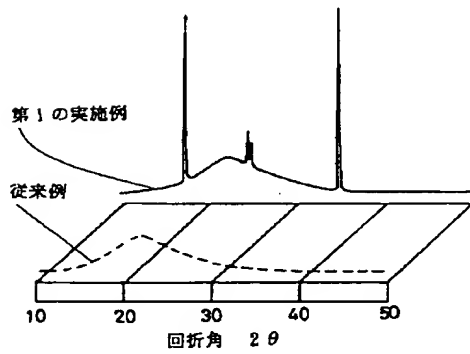
- 1 ガラス
- 2 透明電極
- 3 下部絶縁膜
- 4 基板
- 5 蛍光体薄膜
- 6 上部絶縁膜
- 7 背面電極
- 8 スパッタターゲット
- 9 スパッタガス
- 10 ガス導入バルブ
- 11 高周波電源
- 12 絶縁体
- 13 真空槽
- 14 主バルブ
- 15 油拡散ポンプ
- 16 油回転ポンプ
- 17  $H_2S$ ガスボンベ
- 18  $Sr$ 金属
- 19  $In$ 金属
- 20  $EuCl_3$ 化合物粉末
- 21 赤色蛍光体薄膜
- 22 緑色蛍光体薄膜
- 23 青色蛍光体薄膜



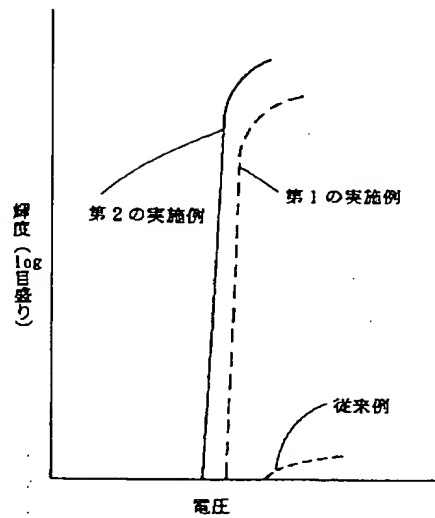
【図 1】



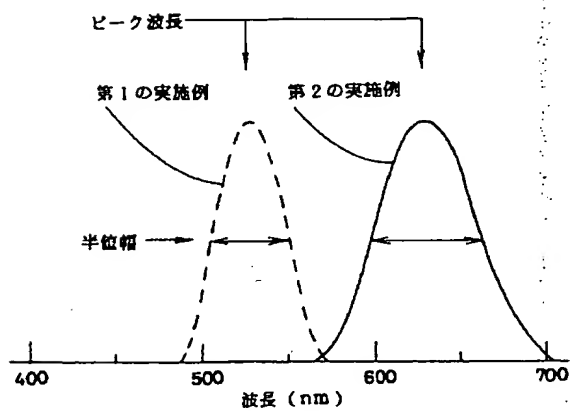
【図 3】



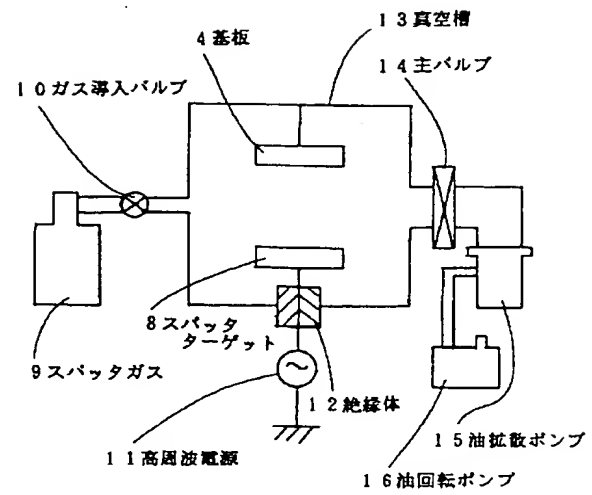
【図 4】



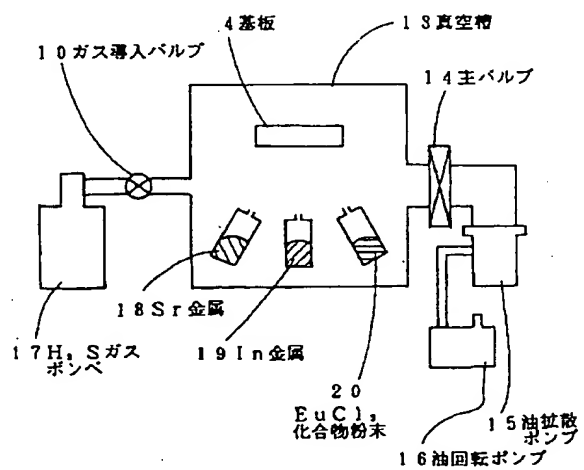
【図 5】



【図 2】



【図 6】



【図 7】

